

Compound suitable for use as a catalyst or for producing a catalyst system derived from a bis-phosphorinane

Patent number: DE10106348

Publication date: 2002-08-14

Inventor: SLANY MICHAEL (DE); ROEPER MICHAEL (DE); SCHAEFER MARTIN (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- international: C07F9/6568; B01J31/24; C07B41/06; C07C45/50; C07C255/30; C07C67/313; C07F15/00.

- european: C07F9/6568C, B01J31/24, C07C67/38, C07C253/30

Application number: DE20011006348 20010209

Priority number(s): DE20011006348 20010209

Also published as:

WO02064249 (A3)

WO02064249 (A2)

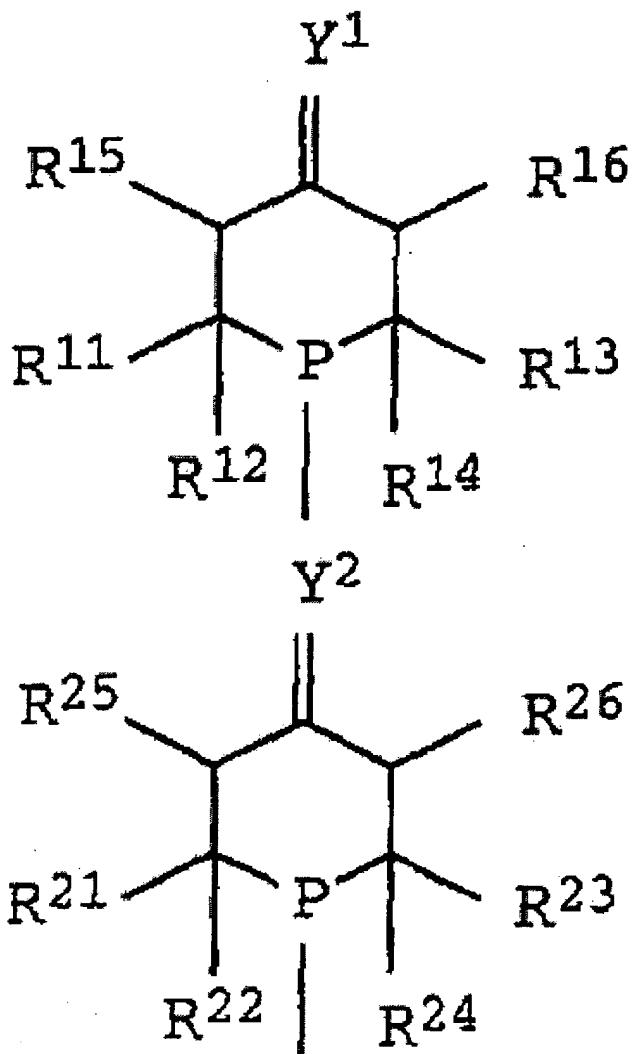
EP1360005 (A3)

EP1360005 (A2)

US2004059157 (A1)

Abstract of DE10106348

The invention relates to a compound of formula (I) wherein X represents a low alkylene group, an arylene group or an alkarylene group, L1 has formula (II) wherein Y1 represents oxygen, sulphur or N-R17, R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17 independently represent hydrogen, alkyl or aryl, L2 has formula (III) wherein Y2 represents oxygen, sulphur or N-R27, R21, R22, R23, R24, R25, R26, R27 independently represent hydrogen, alkyl or aryl wherein L1 and L2 can be identical or different. The inventive compound is suitable for use as a catalyst or for producing a catalyst system.



This Page Blank (uspto)



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 101 06 348 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 07 F 9/6568

B 01 J 31/24

C 07 B 41/06

C 07 C 45/50

C 07 C 255/30

C 07 C 67/313

C 07 F 15/00

(21) Aktenzeichen: 101 06 348.2

(22) Anmeldetag: 9. 2. 2001

(23) Offenlegungstag: 14. 8. 2002

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Slany, Michael, Dr., 67281 Kirchheim, DE; Schäfer, Martin, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Röper, Michael, Prof. Dr., 67157 Wachenheim, DE

DE 101 06 348 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung

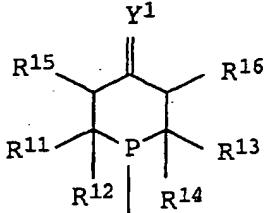
(55) Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung der Formel (I)

 $L^1 - X - L^2$

mit

X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylen-

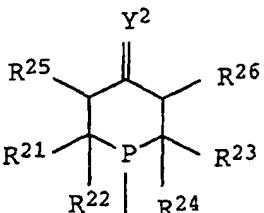
gruppe

 L^1 :

mit

Y¹ Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander

Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

 L^2 :

mit

Y² Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander

Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

wobei L¹ und L² gleich oder unterschiedlich sein können.

Beschreibung

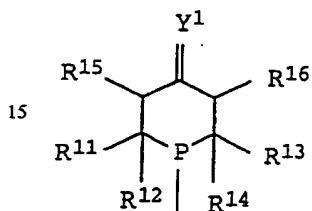
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung der Formel (I)

5 L¹-X-L² (I)

mit

X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylengruppe

10 L¹:

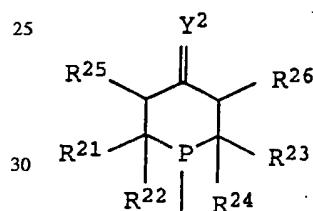


20 mit

Y¹ Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

L²:



mit

Y² Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷

35 R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl wobei L¹ und L² gleich oder unterschiedlich sein können.

[0002] Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), die Verwendung einer Verbindung der Formel (I), durch Umsetzung mit einer Verbindung der Formel (I) erhältliche als Katalysator geeignete Systeme (VI), sowie Verfahren zur Carbonylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) oder eines Systems der Formel (VI).

[0003] Verfahren zur katalytischen Carbonylierung, also der Umsetzung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung zu einer Säure oder deren Derivate in Gegenwart eines Katalysators, sind allgemein bekannt.

[0004] So können beispielsweise durch Carbonylierung von n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII) Adipinsäure oder deren Derivate erhalten werden, die in großem Umfang Anwendung bei der Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, insbesondere Polyamide, finden.

[0005] Verfahren zur Carbonylierung von n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (I) ist bekannt, beispielsweise aus GB-1497046, DE-A-25 41 640, US 4508660, EP-A-373579, US 4933483, EP-A-450577, US 4257973, WO 2000/14055, EP-A-577204, WO 2000/56695, EP-A-662467 oder WO 2000/42717.

50 [0006] Bei der Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (mit Ausnahme von Ethylen) werden üblicherweise geradkettige und verzweigte Produkte erhalten.

[0007] Im Falle der Carbonylierung von n-Pentensäure finden nur die geradkettigen Produkte in großem Umfang Anwendung, während die verzweigten Produkte keine oder nur eine mengenmäßig untergeordnete Bedeutung aufweisen.

[0008] Wünschenswert ist daher ein hohes n/i-Verhältnis bei gleichzeitig hoher Ausbeute. Unter dem n/i-Verhältnis wird das Verhältnis der Selektivität von geradkettigen Produkten zu der Selektivität der verzweigten Produkte verstanden. Die in diesem Zusammenhang im Stand der Technik genannte Linearität bezeichnet die Selektivität der geradkettigen Produkte. Das n/i-Verhältnis errechnet sich aus der Linearität gemäß der Gleichung

$$\text{n/i-Verhältnis} = \text{Linearität [\%]} / (100\% - \text{Linearität [\%]})$$

60 [0009] Unbefriedigend bei den genannten Verfahren ist das n/i-Verhältnis bei gleichzeitig hoher Ausbeute.

[0010] So wird gemäß US 4933483, Beispiel 6, ein n/i-Verhältnis von 24 (Linearität 96%) bei einer Ausbeute von nur 70% erreicht.

[0011] WO 98/42717 offenbart in Beispiel 7 eine Ausbeute von 84% (Umsatz 100%, Selektivität 84%); allerdings beträgt das n/i-Verhältnis nur 5,25 (84% lineares Produkt, Rest 16% verzweigtes Produkt).

[0012] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine als Katalysator geeignete oder zur Herstellung eines als Katalysator geeigneten Systems geeignete Verbindung bereitzustellen, die die genannten Nachteile auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise vermeidet.

[0013] Demgemäß wurde die eingangs definierte Verbindung der Formel (I), ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), die Verwendung einer Verbindung der Formel (I), durch Umsetzung mit einer Verbindung der Formel (I) erhältliche als Katalysator geeignete Systeme (VI), sowie Verfahren zur Carbonylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) oder eines Systems der Formel (VI) gefunden.

[0014] Erfnungsgemäß weist die Verbindung der Formel (I) die Struktur

5

$L^1 \cdot X \cdot L^2$ (I)

auf.

[0015] Als X kommt eine niedere Alkylengruppe, vorzugsweise eine solche mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Resten L^1 und L^2 , besonders bevorzugt Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, eine Arylengruppe, vorzugsweise 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen oder eine Alkarylengruppe, vorzugsweise 1,2-Benzyliden, 1,3-Benzyliden, 1,4-Benzyliden, 1,2-Xylylid, 1,3-Xylylid, 1,4-Xylylid in Betracht.

10

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man eine niedere Alkylengruppe, vorzugsweise eine solche mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Resten L^1 und L^2 , besonders bevorzugt Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen einsetzen.

15

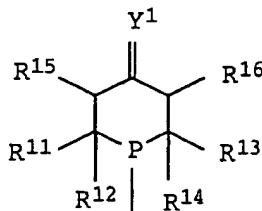
[0017] Die Arylengruppe, Alkylengruppe oder Alkarylengruppe kann Substituenten tragen, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy, vorzugsweise trägt sie keinen Substituenten.

20

[0018] In der Arylengruppe, Alkylengruppe oder Alkarylengruppe können ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, ersetzt sein, wobei das Heteroatom oder die Heteroatome unabhängig voneinander und unabhängig von der restlichen Struktur von X der jeweiligen Wertigkeit entsprechend Substituenten, wie Wasserstoff, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy tragen können. Vorzugsweise ist in der Arylengruppe, Alkylengruppe oder Alkarylengruppe Kohlenstoff nicht durch Heteroatome substituiert.

25

[0019] Als L^1 kommt eine Struktur der Formel



30

35

in Betracht.

[0020] In dieser Formel stellt Y^1 Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷, vorzugsweise Sauerstoff, dar.

40

[0021] Als Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ kommen unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit einem bis 6, insbesondere einem bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Aryl, wie Phenyl, p-Tolyl in Betracht.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl einsetzen.

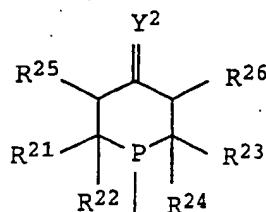
45

[0023] Die Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ können unabhängig voneinander Substituenten tragen, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy, vorzugsweise tragen sie keinen Substituenten.

[0024] In den Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ können unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, ersetzt sein, wobei das Heteroatom oder die Heteroatome unabhängig voneinander und unabhängig von der restlichen Struktur von X der jeweiligen Wertigkeit entsprechend Substituenten, wie Wasserstoff, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy tragen können. Vorzugsweise ist in den Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ Kohlenstoff nicht durch Heteroatome substituiert.

50

[0025] Als L^2 kommt eine Struktur der Formel



60

65

in Betracht.

[0026] In dieser Formel stellt Y^2 Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷, vorzugsweise Sauerstoff, dar.

[0027] Als Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ kommen unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, vorzugs-

DE 101 06 348 A 1

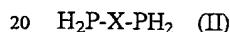
weise Alkyl mit einem bis 6, insbesondere einem bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Aryl, wie Phenyl, p-Tolyl in Betracht.
[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl einsetzen.

5 **[0029]** Die Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ können unabhängig voneinander Substituenten tragen, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy, vorzugsweise tragen sie keinen Substituenten.

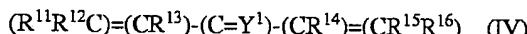
10 **[0030]** In den Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ können unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, ersetzt sein, wobei das Heteroatom oder die Heteroatome unabhängig voneinander und unabhängig von der restlichen Struktur von X der jeweiligen Wertigkeit entsprechend Substituenten, wie Wasserstoff, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy tragen können. Vorzugsweise ist in den Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ Kohlenstoff nicht durch Heteroatome substituiert.

[0031] Die Reste L¹ und L² können gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

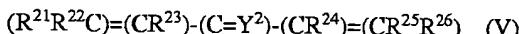
15 **[0032]** Die Herstellung einer Verbindung der Formel (I) kann vorteilhaft erfolgen, indem man eine Verbindung der Formel (II)



mit einer Verbindung der Formel (IV)



25 und einer Verbindung der Formel (V)



30 umsetzt, wobei R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, Y¹, Y² und X die oben genannten Bedeutungen haben.

[0033] Als für die Herstellung vorteilhafte Verfahrensbedingungen können die Verfahrensbedingungen zur Herstellung von 4-Phosphorinanonen gemäß: Richard P. Welcher and Nancy E. Day, J. Am. Chem. Soc., 27 (1962) 1824–1827 angewandt werden.

35 **[0034]** Verbindungen der Formel (I) können als einzelne Substanz oder als Gemisch als Katalysator oder als Bestandteil eines als Katalysator geeigneten Systems verwendet werden.

[0035] So kommt die Verwendung eines Katalysators, der eine Verbindung der Formel (I) enthält, in einem Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (IX) in Betracht.

40 **[0036]** Ein als Katalysator geeignetes System (VI) kann vorteilhaft erhältlich sein durch Umsetzung von

a) einer Quelle für ein Metall-Ion eines Metalls (VII) der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente

mit

45 b) einer Verbindung der Formel (I) wie oben beschrieben.

[0037] Als Metall (VII) kommt ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems, wie Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, vorzugsweise Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, insbesondere Palladium, in Betracht, sowie deren Gemische.

50 **[0038]** Als Quelle für ein Metall-Ion eines solchen Metalls kann man vorteilhaft Salze solcher Metalle mit, oder Verbindungen, in denen ein solches Metall schwach koordinativ mit ein Anion verbunden ist, die sich ableiten von Mineralsäuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren, vorteilhaft C₁-C₁₂-Carbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Sulfosäure, wie Methansulfosäure, Chlorsulfosäure, Fluorsulfosäure, Trifluormethansulfosäure, Benzolsulfosäure, Naphthalinsulfosäure, Toluolsulfosäure, insbesondere p-Toluolsulfosäure, t-Butylsulfosäure, 2-Hydroxypropansulfosäure, sulfonierte Ionentauscher, Halogenpersäuren, wie Perchlorsäure, Perfluorierte Carbonsäuren, wie Trifluoressigsäure, Nonafluorbutansulfosäure, Trichloressigsäure, Phosphonsäuren, wie Benzolphosphonsäure, Säuren, die sich ableiten aus der Wechselwirkung von Lewis-Säuren mit Broensted-Säuren, Anionen, wie Tetraphenylborat und Derivate hiervon, oder deren Gemische einsetzen.

60 **[0039]** Ebenso können Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden, in denen ein solches Metall nullwertig mit leicht abtrennbaren Liganden vorliegt, wie beispielweise Tris(dibenzylidenaceton)palladium, Tetrakis(triphenylphosphoran)palladium, Bis(tri-o-tolylphosphoran)palladium.

[0040] Vorteilhaft kommen dabei solche Verbindungen der Formel (I) in Betracht, die bei der Umsetzung mit einem Metall (VII) oder Metall-Ion (VII) chelatisierende Wirkung zeigen.

65 **[0041]** Das molare Verhältnis von Verbindung (I) zu Metall (VII) kann in einem weiten Bereich gewählt werden. Vorteilhaft kommt ein Verhältnis im Bereich von 0,5 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 5 mol/mol in Betracht.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Katalysatorsystem erhältlich in Gegenwart einer Anionenquelle

(IX).

[0043] Als Anionenquelle können Verbindungen eingesetzt werden, die das Anion bereits enthalten, wie Salze, oder Verbindungen, die durch chemische Reaktion, wie heterolytische Bindungsspaltung, ein Anion freisetzen können, eingesetzt werden.

[0044] Geeignete Anionenguellen sind beispielsweise aus EP-A-495 547 bekannt.

[0045] Als Anionenquelle (IX) kann man vorteilhaft Verbindungen einsetzen, die in der Lage sind, unter Abspaltung eines H⁺-Ions ein Anion zur Verfügung zu stellen, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren, vorteilhaft C₁-C₂₀-Carbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, 2,4,6-Trimethylbenzoësäure, 2,6-Dichlorbenzoësäure, 9-Anthracencarbonsäure, Pivalinsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure-1,3-Diester, 2-Ethoxy-1-naphthalincarbonsäure, 2,6-Dimethoxybenzoësäure, 5-Cyanvaleriansäure, Sulfosäure, wie Methansulfosäure, Chlorsulfosäure, Fluorsulfosäure, Trifluormethansulfosäure, Benzolsulfosäure, Naphthalinsulfosäure, Toluolsulfosäure, insbesondere p-Toluolsulfosäure, t-Butylsulfosäure, 2-Hydroxypropansulfosäure, sulfonierte Ionentauscher, Halogenpersäuren, wie Perchlorsäure, Perfluorierte Carbonsäuren, wie Trifluoressigsäure, Nonafuorbutansulfosäure, Trichloressigsäure, Phosphorsäuren, wie Benzolphosphorsäure, Säuren, die sich ableiten aus der Reaktion von Lewis-Säuren, wie BF₃, PF₅, AsF₅, SbF₅, TaF₅ oder NbF₅, mit einer Broensted Säure, wie HF (beispielsweise Fluorosilikatsäure, HBF₄, HPF₆, HSbF₆, Tetraphenylborsäure und Derivate hiervon) oder deren Gemische.

[0046] Unter den Verbindungen (IX), die in der Lage ist, unter Abspaltung eines H⁺-Ions ein Anion zur Verfügung zu stellen, sind diejenigen bevorzugt, die einen pK_a-Wert von höchstens 3,5, insbesondere höchstens 2 aufweisen.

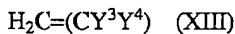
[0047] Das molare Verhältnis von Verbindung (IX) zu Metall (VII) ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft kann das molare Verhältnis von Verbindung (IX) zu Metall (VII) im Bereich von 0,5 bis 100, vorzugsweise 1 bis 20 mol/mol liegen.

[0048] Erfnungsgemäß kann in einem Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart eines Katalysatorsystems ein Katalysator eingesetzt werden, der ein System (VI) enthält, vorzugsweise aus ihm besteht.

[0049] Als Verbindung (X) können grundsätzlich intern und terminal olefinisch ungesättigte Verbindungen ohne Beschränkung eingesetzt werden. Verbindung (X) kann einfach oder mehrfach, wie zweifach oder dreifach, vorzugsweise einfach, olefinisch ungesättigt sein.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform kann als olefinisch ungesättigte Verbindung vorteilhaft ein substituiertes oder unsubstituiertes Alken oder Cycloalken, vorzugsweise mit 2 bis 30, insbesondere 2 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Molekül sein. Das Alken oder Cycloalken kann substituiert sein beispielsweise mit einem oder mehreren Halogenatomen, Cyano-, Ester-, Carboxy-, Amino-, Amido-, Nitril-, Alkoxy-, Aryl- oder Thioalkoxy-Gruppen. Beispiele für olefinisch ungesättigte Verbindungen (X) sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, die isomeren Pentene, Hexene, Octene, wie 1-Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, 2,4,4-Trimethyl-2-penten, und Dodecene, 1,5-Cyclooctadien, Cyclododecen, Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, N,N-Dialkylacrylamid, Acrylaldehyd, Methylmethacrylat, die isomeren Pentensäuren, die isomeren Pentensäuremethylester, die isomeren Pentennitrite, Vinylchlorid, Ethylvinylketon, Allylchlorid, Methylallylether, Styrol.

[0051] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als Verbindung (X) eine gegebenenfalls substituierte olefinisch ungesättigte Verbindung mit mindestens einer terminalen olefinischen Bindung, insbesondere ein gegebenenfalls substituiertes alpha-Olefin, in Betracht. Bevorzugte gegebenenfalls substituierte olefinisch ungesättigte Verbindungen können dargestellt werden durch die Formel (XIII)

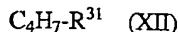


[0052] In der Y³ für Wasserstoff oder eine Hydrocarbylgruppe und Y⁴ für Wasserstoff oder einen elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie Carboxy, Nitril, Formyl, Amino, Halogen oder Substituenten der Formel Y⁵-R⁴¹ stehen, wobei Y⁵ für eine Einfachbindung oder die Funktionalität -CO-, -COO-, -OOC-, -NH-, CONH-, -NHCO-, -O- oder -S- steht und R⁴¹ für eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl- oder heterocyclische Gruppe. Als Alkylgruppe kommt vorteilhaft eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, insbesondere eine C₁ bis C₆-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl und n-Hexyl, in Betracht. Als Cycloalkylgruppe kann vorteilhaft eine C₃- bis C₆-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl, eingesetzt werden. Die Alkenyl- und Cycloalkenyl-Gruppen können vorteilhaft die gleiche Zahl an Kohlenstoffatomen und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in irgendeiner Position aufweisen. Die Arylgruppe kann vorteilhaft eine Phenyl- oder Naphthylgruppe sein. Die heterocyclische Gruppe sollte vorzugsweise 3 bis 12 Atome einschließlich 1, 2 oder 3 Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, aufweisen.

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Verbindung (X) Nukleophile mit einem beweglichen Wasserstoff einsetzen, einschließlich Alkensäure-Derivate, wie Alkensäuren, Alkensäureanhydride, Alkensäureamide, Alkensäurenitride oder Alkensäureester. Die Säuregruppe kann sich in direkter Nachbarschaft zur olefinischen Doppelbindung befinden, beispielsweise ein 2-Alkensäure-Derivat darstellen. Die Alkenylgruppe der Alkensäure kann substituiert oder unsubstituiert, vorzugsweise unsubstituiert sein, wie Vinyl, 1-Propenyl, 1-Butenyl, 1-Pentenyl oder 1-Hexenyl, und vorteilhaft 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. In Betracht kommen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Butensäure, 2-Pentensäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, 2-Butennitril, 2-Pentennitril, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Butenamid, 2-Pentenamid, N-substituiertes Acrylamid, N-substituiertes Methacrylamid, N-substituiertes 2-Butenamid, N-substituiertes 2-Pentenamid oder Ester der genannten Alkensäuren. Die N-Substituenten der Amidgruppe und die O-Substituenten der Estergruppe können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert, sein und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele hierfür sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Phenylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, t-Butylacrylat, s-Butylacrylat, die entsprechenden Methacrylate, 2-Butenate, 2-Pentenate, N,N-Dimethylacrylamid und die entsprechenden Methacrylamide, 2-Butenamide und 2-Pentenamide.

[0054] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Verbindung (X) ein unsubstituiertes alpha-Olefin in Gegenwart eines Nukleophils mit einem beweglichen Wasserstoff carbonylieren unter Erhalt eines Esters oder einer anderen Carbonylverbindung.

5 [0055] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Verbindung (X) n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII)



einsetzen, wobei im Sinne der vorliegenden Erfindung hierunter auch Gemische solcher Verbindungen verstanden werden.

10 [0056] Als Rest R³¹ kommt -CN oder COOR³² in Betracht, wobei R³² Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl, vorteilhaft Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl sein kann.

15 [0057] Falls R³² eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, kann diese Substituenten, wie funktionelle Gruppen oder weitere Alkyl- oder Arylgruppen tragen. Vorzugsweise trägt R² im Falle einer Alkyl- oder Aryl-Gruppe keine Substituenten.

[0058] Als n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII) kommen grundsätzlich alle Isomeren, wie cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- und 4-Isomer, sowie deren Gemische in Betracht. Solche Gemische können den gleichen oder unterschiedliche Reste R³¹ aufweisen. Bevorzugt sind solche Gemische, die den gleichen Rest R³¹ aufweisen.

20 [0059] Vorteilhaft kommt der Einsatz von cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- oder 4-Pentennitril sowie deren Gemische in Betracht. Bevorzugt sind dabei solche Gemische, die mindestens 80 Gew.-% 3-Pentennitril, also die Summe aus cis-3-Pentennitril und trans-3-Pentennitril, enthalten.

[0060] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz von cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- oder 4-Pentensäure sowie deren Gemische in Betracht. Bevorzugt sind dabei solche Gemische, die mindestens 80 Gew.-% 3-Pentensäure, also die Summe aus cis-3-Pentensäure und trans-3-Pentensäure, enthalten.

25 [0061] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz von cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- oder 4-Pentensäuremethylester sowie deren Gemische in Betracht. Bevorzugt sind dabei solche Gemische, die mindestens 80 Gew.-% 3-Pentensäuremethylester, also die Summe aus cis-3-Pentensäuremethylester und trans-3-Pentensäuremethylester, enthalten.

30 [0062] Pentensäure und deren Derivate gemäß Formel (XII) können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Addition von Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung oder von Cyanwasserstoff an Butadien in Gegenwart eines Katalysators, erhalten werden.

[0063] Das molare Verhältnis von Metall (VII) zu Verbindung (X) ist an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft hat sich ein molares Verhältnis von Metall (VII) zu Verbindung (X) im Bereich von 10⁻⁷ : 1 bis 10⁻¹ : 1, vorzugsweise 10⁻⁶ : 1 bis 10⁻² : 1 erwiesen.

35 [0064] Erfahrungsgemäß setzt man Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid um. Dabei kann Kohlenmonoxid als reine Verbindung oder in Gegenwart von Gasen, die das erfahrungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht nachteilig beeinflussen, insbesondere sich inert verhalten, eingesetzt werden. Als solche Inerte kommen beispielsweise Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und die Edelgase, wie Argon, in Betracht.

40 [0065] Vorteilhaft kann das molare Verhältnis von Verbindung (X) zu Kohlenmonoxid mindestens 1 : 1, vorzugsweise mindestens 3 : 1, insbesondere mindestens 5 : 1 betragen, vorzugsweise im Bereich von 5 : 1 bis 50 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 7 : 1 bis 15 : 1 liegen. Führt man das erfahrungsgemäße Verfahren bei molaren Verhältnissen von Verbindung (I) zu Kohlenmonoxid kleiner als 5 : 1, insbesondere kleiner als 3 : 1, speziell kleiner 1 : 1 durch, so kann dies zu einer raschen Verschlechterung der Eigenschaften des Katalysatorsystems führen.

45 [0066] Erfahrungsgemäß setzt man Verbindung der Formel (X) mit einer eine Hydroxyl-Gruppe enthaltenden Verbindung (XI) um. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter Verbindung (XI) einzelne Verbindungen (XI) wie auch Gemische verschiedener solcher Verbindungen verstanden.

50 [0067] Die Art von Verbindung (XI) bestimmt mindestens teilweise das Endprodukt des vorliegenden Verfahrens. Setzt man Wasser als Verbindung (XI) ein, so erhält man die entsprechende Säure, während bei Einsatz eines Alkohols, wie eines Alkanols, der entsprechende Ester erhalten wird. Als Alkohol kommen primäre, sekundäre oder tertiäre, vorzugsweise primäre, Alkohole in Betracht, vorteilhaft C₁-C₃₀-Alkanole, die gegebenenfalls Substituenten tragen können, wie eine oder mehrere Halogen-, Nitril-, Carbonyl-, Alkoxy- oder Aryl-Gruppen. Vorteilhaft kommen als Alkanol Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, i-Octanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythriol, bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol oder Ethanol, insbesondere Methanol in Betracht.

55 [0068] Das molare Verhältnis von Verbindung (X) zu Verbindung (XI) ist an sich nicht kritisch und kann in einem weiten Bereich liegen, vorteilhaft im Bereich von 0,001 : 1 bis 100 : 1 mol/mol.

[0069] Das Katalysatorsystem kann vor dem Einsatz in dem erfahrungsgemäßen Verfahren oder in dem erfahrungsgemäßen Verfahren selbst hergestellt werden.

60 [0070] Stellt man das Katalysatorsystem in dem erfahrungsgemäßen Verfahren selbst her, so hat sich der Einsatz von solchen Verbindungen von Metall (III) als vorteilhaft erwiesen, die in dem Reaktionsgemisch soweit löslich sind, daß sie mit den anderen Komponenten ein aktives Katalysatorsystem bilden können.

[0071] Das im erfahrungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysatorsystem kann in homogener oder heterogener, vorzugsweise homogener Phase eingesetzt werden.

65 [0072] Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft in flüssiger Phase erhalten werden. Die flüssige Phase kann dabei durch eine oder mehrere der Komponenten, aus denen das Katalysatorsystem erhältlich ist oder erhalten wurde, gebildet werden. Ebenso ist es möglich, die flüssige Phase durch ein anorganisches oder organisches, vorzugsweise organisches flüssiges Verdünnungsmittel bereitzustellen.

[0073] Als flüssiges Verdünnungsmittel kommen vorteilhaft aprotische flüssige Verdünnungsmittel in Betracht, wie Ether, beispielsweise Diethylether, Dimethylether, Dimethylether von Ethylen glykol, Dimethylether von Diethylen glykol, Tetrahydrofuran, Polyether, funktionalisierte Polyether, Anisol, 2,5,8-Trioxanonan, Diisopropylether, Diphenylether, wie Aromaten, einschließlich halogenierter Aromaten, beispielsweise Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, wie Alkane, einschließlich halogenierter Alkane, beispielsweise Hexan, Heptan, 2,2,3-Trimethylpentan, Methylendichlorid, Tetrachlormethan, wie Nitrile, beispielsweise Benzonitril, Acetonitril, wie Ester, beispielsweise Methylbenzoat, Methylacetat, Dimethylphthalat, Butyrolacton, wie Sulfone, beispielsweise Diethylsulfon, Diisopropylsulfon, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid ("Sulfolan"), 2-Methyl-sulfolan, 3-Methyl-sulfolan, 2-Methyl-4-butyl-sulfolan, wie Sulfoxide, beispielsweise Dimethylsulfoxid, wie Amide, einschließlich halogenierter Amide, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, wie Ketone, beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methyl-isobutyl-keton, sowie deren Gemische.

5

[0074] Besonders bevorzugt sind solche flüssigen Verdünnungsmittel, deren Siedepunkt höher ist als der Siedepunkt des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen jeweiligen Produkts. Hierdurch kann die Abtrennung des Produkts von der restlichen Reaktionsmischung, beispielsweise durch Destillation, erleichtert werden.

10

[0075] Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C, vorzugsweise 40 bis 200°C, besonders bevorzugt 70 bis 170°C, insbesondere 80 bis 140°C, durchgeführt werden.

15

[0076] Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft bei einem Gesamtdruck von $1 \cdot 10^5$ bis $200 \cdot 10^5$ Pa, vorzugsweise $5 \cdot 10^5$ bis $70 \cdot 10^5$ Pa, insbesondere $6 \cdot 10^5$ bis $20 \cdot 10^5$ Pa, durchgeführt werden.

[0077] Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich, diskontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt werden.

20

[0078] Das Verfahrensprodukt kann von den anderen Komponenten nach an sich bekannten Verfahren, wie Extraktion oder Destillation, abgetrennt werden.

[0079] Durch das hohe n/i-Verhältnis des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der nachfolgende Reinigungsaufwand deutlich reduziert, da weniger unerwünschte Nebenprodukte erhalten werden.

[0080] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die restlichen Komponenten, die das Katalysatorsystem enthalten, in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden können. Dabei kann gewünschtenfalls neuer Katalysator zugesetzt werden.

25

Beispiele

30

Herstellung von Verbindungen der Formel (I)

Beispiel 1

[0081] 14,6 g (0,10⁶ mol) 2,6-Dimethyl-2,5-heptadien-4-on ("Phoron") und 5,0 g (0,053 mol) 1,2-Bisphosphinoethan wurden in einem Schlenkrohr zusammengegeben und für 20 Stunden bei 120°C gerührt. Dabei bildete sich ein hellgelber Feststoff, der zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde unter Erhalt eines weißen Pulvers. Die Charakterisierung des Produkts erfolgte mit Hilfe von 31P-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und GC/MS.

35

Ausbeute: 18,2 g entsprechend 93% der Theorie

40

Beispiel 2

45

[0082] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt 1,2-Bisphosphinoethan 5,7 g (0,053 mol) 1,3-Bisphosphinopropan eingesetzt.

Ausbeute: 18,7 g entsprechend 92% der Theorie

Beispiel 3

50

[0083] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt 1,2-Bisphosphinoethan 6,5 g (0,053 mol) 1,3-Bisphosphinopropan eingesetzt.

Ausbeute: 19,9 g entsprechend 94% der Theorie

55

Beispiel 4

[0084] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt 1,2-Bisphosphinoethan 7,5 g (0,053 mol) 1,2-Bisphosphinobenzol eingesetzt.

Ausbeute: 19,9 g entsprechend 86% der Theorie

60

Beispiel 5

[0085] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 2 g (0,021 mol) 1,2-Bisphosphinoethan und 10 g (0,0427 mol) Dibenzylidenaceton eingesetzt.

Ausbeute: 11,0 g entsprechend 92% der Theorie

65

Beispiel 6

[0086] Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurden statt 1,2-Bisphosphinoethan 2,3 g (0,021 mol) 1,3-

Bisphosphinopropan eingesetzt.

Ausbeute: 11,1 g entsprechend 90% der Theorie

Herstellung von Systemen der Formel (VI)

5

Beispiel 7

[0087] 8,5 g (0,023 mol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1 wurde in 50 ml Aceton gelöst und zu einer Lösung von Palladium-di-acetat in 50 ml Aceton langsam zugetropft. Sofort fiel ein gelber Feststoff aus, der mittels einer Fritte abgetrennt, zweimal mit je 20 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.
 10 Ausbeute: 13,2 g entsprechend 96% der Theorie.

Beispiel 8

15 [0088] Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, jedoch wurde statt 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan 8,8 g (0,023 mol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)propan gemäß Beispiel 2 eingesetzt.
 Ausbeute: 13,5 g entsprechend 96% der Theorie

Beispiel 9

20 [0089] Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, jedoch wurde statt 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan 9,2 g (0,023 mol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)butan gemäß Beispiel 3 eingesetzt.
 Ausbeute: 13,8 g entsprechend 96% der Theorie

Carbonylierung von Ethen

Beispiel 10

30 [0090] 28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 94 mg (0,5 mmol) p-Tolulsulfinsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1 : 1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.
 35 [0091] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 11

40 [0092] 28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 60 mg (0,6 mmol) Methansulfinsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1 : 1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
 45

Beispiel 12

50 [0093] 28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 410 mg (23 mmol) Wasser und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 140°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1 : 1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
 55

Beispiel 13

60 [0094] 28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 245 mg (0,1 mmol) 9-Anthracencarbonsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 140°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1 : 1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.
 65 [0095] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 14

[0096] 36 mg (0,06 mmol) System gemäß Beispiel 7, 30 mg (0,3 mmol) Methansulfonsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1 : 1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

5

10

Bei-spiel	Umsatz n-Butanol [%]	TOF [hr ⁻¹]	Selektivität Propionsäureester [%]
10	80	10950	>99
11	95	12900	>99
12	50	6840	>99
13	45	6150	>99
14	98	26700	>99

15

20

TOF: Turn-over-frequency (mol Produkt/mol Katalysator/Stunde)

Carbonylierung von 3-Pentennitril

25

Beispiel 15

30

[0097] 70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 230 mg (0,62 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 590 mg (3,1 mmol) p-Tolulsulfonsäure, 80 ml (830 mmol) 3-Pentennitril und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

[0098] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

35

Beispiel 16

40

[0099] 70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 240 mg (0,62 mmol) 1,3-Bis(4-phosphorinon)propan gemäß Beispiel 2, 590 mg (3,1 mmol) p-Tolulsulfonsäure, 80 ml (830 mmol) 3-Pentennitril und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

[0100] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

45

Beispiel 17

50

[0101] 123 mg (0,2 mmol) System (VI) gemäß Beispiel 8, 380 mg (2,0 mmol) p-Tolulsulfonsäure, 80 ml (830 mmol) 3-Pentennitril und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

[0102] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

55

Tabelle 2

55

Bsp.	Umsatz an 3-PN [%]	TOF [hr ⁻¹]	Carbonylierungs-Selektivität [%]	n-Selektivität [%]
15	70	1705	91	80,5
16	94	2500	>99	97,2
17	95	3900	>99	98,3

60

3-PN: 3-Pentennitril

TOF: Turn-over-frequency (mol Produkt/mol Katalysator/Stunde)

65

DE 101 06 348 A 1

Carbonylierung von 3-Pentensäuremethylester

Beispiel 18

5 [0103] 70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 230 mg (0,62 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 590 mg (3,1 mmol) p-Tolulsulfonsäure, 102 ml (840 mmol) 3-Pentensäuremethylester und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

10 [0104] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 19

15 [0105] 70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 240 mg (0,62 mmol) 1,3-Bis(4-phosphorinon)propan gemäß Beispiel 2, 590 mg (3,1 mmol) p-Tolulsulfonsäure, 102 ml (840 mmol) 3-Pentensäuremethylester und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

20 [0106] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 20

25 [0107] 123 mg (0,2 mmol) System (VI) gemäß Beispiel 8, 380 mg (2,0 mmol) p-Tolulsulfonsäure, 102 ml (840 mmol) 3-Pentensäuremethylester und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

30 [0108] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Bsp.	Umsatz an 3-PSE [%]	TOF [hr ⁻¹]	Carbonylierungs- Selektivität [%]	n-Selektivi- tät [%]
18	71	1770	92	80,6
19	95	2550	>99	97,5
20	96	3990	>99	98,4

3-PSE: 3-Pentensäuremethylester

TOF: Turn-over-frequency (mol Produkt/mol Katalysator/Stunde)

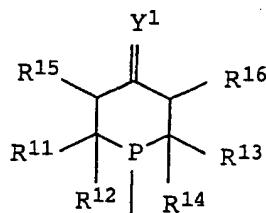
Patentansprüche

1. Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung der Formel (I)

50 L¹-X-L² (I)

mit

X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylengruppe
L¹:

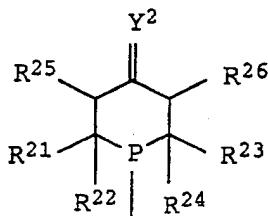


mit

Y¹: Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

L²:



mit

 Y^2 Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl wobei L¹ und L² gleich oder unterschiedlich sein können.2. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, wobei L¹ und L² gleich sind.

3. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, wobei X eine niedere Alkylengruppe ist.

4. Verbindung der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen.

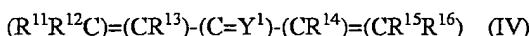
5. Verbindung der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Y¹ und Y² Sauerstoff sind.6. Verbindung der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ und R²⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl.

7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



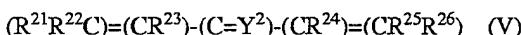
25

mit einer Verbindung der Formel (IV)



30

und einer Verbindung der Formel (V)

umsetzt, wobei R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, Y¹, Y² und X die in den Ansprüchen 1 bis 6 genannten Bedeutungen haben.

8. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Katalysator oder Bestandteil eines als Katalysator geeigneten Systems.

9. Als Katalysator geeignetes System (VI), erhältlich durch Umsetzung von

a) einer Quelle für ein Metall-Ion eines Metalls (VII) der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit

b) einer Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

10. System (VI) nach Anspruch 9, wobei Metall (VII) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium und Iridium.

11. System (VI) nach Anspruch 9 oder 10, wobei man als Metall (VII) Palladium einsetzt.

45

12. System (VI) nach den Ansprüchen 9 bis 11, erhältlich in Gegenwart einer Anionenquelle (IX).

13. System (VI) nach Anspruch 13, wobei man als Anionenquelle (IX) eine Verbindung einsetzt, die in der Lage ist, unter Abspaltung eines H⁺-Ions ein Anion zur Verfügung zu stellen.

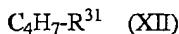
14. Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthält.

50

15. Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein System der Formel (VI) gemäß den Ansprüchen 8 bis 14 enthält.

55

16. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei man als Verbindung der Formel (X) n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII)



60

wobei R³¹: -CN oder COOR³² mit R³² Wasserstoff, Alkyl oder Aryl einsetzt.17. Verfahren nach Anspruch 17, wobei R³² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Propyl, n-Butyl, 1-Butyl, s-Butyl, t-Butyl.

65

18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, wobei man als Verbindung der Formel (XII) zu mindestens 80 Gew-% 3-Pentennitrit einsetzt.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, wobei man als Verbindung der Formel (XII) zu mindestens 80 Gew.-

% 3-Pentensäuremethylester einsetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65